

(54) OXIDATION CATALYST

- (11) 55-134641 (A) (43) 20.10.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-42707 (22) 9.4.1979
 (71) MITSUBISHI JUKOGYO K.K. (72) SHIGEO YOKOYAMA(1)
 (51) Int. Cl³. B01J21/12, B01J21/16//B01D53/36, B01J23/26, B01J23/40, B01J23/72, B01J23/74, F23G7/06

PURPOSE: To obtain a catalyst which can be used in a high temp. condition, by supporting a base metal oxide or the like by a support obtained by coating titania or zirconia on a heat-resistant porous surface of alumina or the like.

CONSTITUTION: As a catalyst for oxidizing a combustible gas such as carbon monoxide or hydrogen in an exhaust gas from an internal combustion engine, a platinum group element or an oxide of a base metal such as copper or chromium is supported on a support obtained by coating titania or zirconia on a heat-resistant porous surface of alumina, cordierite or the like. The obtained catalyst can show high performance and high catalytic activity in a high temp. range of combustion of a combustible gas such as carbon monoxide.

(54) CATALYST FOR HYDROFORMYLATING REACTION

- (11) 55-134643 (A) (43) 20.10.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-42906 (22) 9.4.1979
 (71) KOGYO GIJUTSUIN (JAPAN) (72) KAZUHISA MURATA(2)
 (51) Int. Cl³. B01J31/24, C07C27/22, C07C45/50, C07C69/73

PURPOSE: To obtain a catalyst with high heat stability and high activity, by a method wherein a cobalt carbonyl compound coordinated with an org. phosphorus compound having a plurality of trivalent phosphorus atoms bound to an org. residue is used as a hydroformylating catalyst.

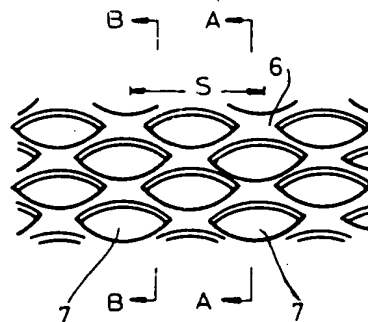
CONSTITUTION: As a catalyst used in preparing an aldehyde by hydroformylating an α , β -unsaturated ester or the like, an org. phosphorus compound such as a phosphine compound having at least two or more of triavalent phosphorus atoms bound to an org. residue such as alkyl group or aryl group in a molecule and a cobalt carbonyl compound such as dicobalt octacarbonyl are used. This catalyst is highly active and has good heat stability and carries out the hydroformylating reaction under a mild condition.

(54) HONEYCOMB SHAPED CATALYST BODY

- (11) 55-134644 (A) (43) 20.10.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 54-41969 (22) 9.4.1979
 (71) KANDEN HANKIYUU SHOJI K.K. (72) RIYOUICHI MORIYA(2)
 (51) Int. Cl³. B01J35/04, B01J35/06//B01D53/36

PURPOSE: To obtain a strong catalyst body with thin wall thickness by a method wherein a metal net prepared by forming slits mutually on a metal plate and opening said slits is used as a core metal of a honeycomb shaped catalyst body.

CONSTITUTION: As a honeycomb like core body of a honeycomb shaped catalyst suitable as a denitrating catalyst or the like, slits are formed mutually from an end portion of a metal plate 6 and the said slits are successively opened to provide openings 7. Thereby, because a cross area of a core body is changed to a bent shape, if a catalyst layer is supported thereto in such an extent that the said catalyst layer is slightly thicker than a metal thickness, the said catalyst layer is hardly fallen away. Thusly formed core body is layered to prepare a honeycomb shaped catalyst body. The wall thickness of this catalyst body can be thinned and the said catalyst body has high strength.



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—134644

⑪ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)10月20日

B 01 J 35/04

7624—4G

35/06

7624—4G

// B 01 D 53/36

1 0 2

7404—4D

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ハニカム型触媒体

⑯ 発明者 土山晃

大阪府泉南郡阪南町山中溪1258—1

⑰ 特 願 昭54—41969

⑱ 出 願 昭54(1979)4月9日

⑲ 出 願 人 関電阪急商事株式会社

⑳ 発 明 者 守家良一

大阪市北区中之島6丁目2番27号

奈良市西登美丘6—4—8

㉑ 発 明 者 桑名基之

㉒ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

大阪市港区港晴3丁目10—7

明 細 書

1 発明の名称

ハニカム型触媒体

2 特許請求の範囲

1 金属板に交互に切り目を設けながら、該切り目を逐次押開いて形成してなる金網の所要数を重ね合せてハニカム状芯体を形成し、これに触媒物質を担持せしめてなることを特徴とするハニカム型触媒体。

3 発明の詳細な説明

本発明は、脱硝用触媒などに適するハニカム型触媒体に関する。

例えば、脱硝用の触媒には種々の形状のものが考えられるが、中でもハニカム型のもは、ガスの流通速度を速くしても、ガスの流通圧力抵抗(圧損)が少なく、かつ触媒の体積当りの表面積を大きく取れるので発電所等の煙道にそのまま組込める型式の触媒体として有望である。

このハニカム型触媒体の場合、構成材料の肉厚が薄いほどガスの通路断面積の割合を大き

くできるので圧損が少なくてすむ。あるいは、同じ圧損であれば、触媒充填量を増加して反応率を上げることができる。したがってできるだけ肉厚の薄いハニカム構造を得ることが、ハニカム型触媒の課題である。ハニカム型触媒体は通常触媒物質を押出し機によつて成形し、これを乾燥あるいは焼成によつて製品としているが脱硝に用いられるTiO₂系触媒の場合、肉厚を1mm以下に薄くすると、押出しが困難となり、押出し機の変形が大きく、製品の強度も弱い等の難点のため、現在用いられているものは肉厚1~2mm、ハニカムの孔の大きさ5~7mm程度のものである。

一方、金網、パンチプレート、金属繊維等によつて補強した板状触媒体は知られている。これらは、例えば第1図に示す如く、触媒層1の厚さは数mm程度以上と厚く、これに対して比較的細い網状の芯材2が入っているに過ぎないため、弾性も強度も弱く、かつ伸び率が小さく脆いため、僅かの屈曲によつても直ちに破れること

(1)

(2)

きひびが入ってしまう。このひびは成形時の乾燥による収縮、反応器に入れて使用しているときその他、発電所の始動、停止、負荷変動等における温度変化による芯部と触媒部との熱膨張率の差などによつても生ずる。このため、触媒体の使用中はひびは常に生じているといつてもよい。そのため、つぎの段階として多少の振動、変形等によつても、ひびが入り、ひびとひびに囲まれた触媒層が脱落してしまうこととなる。そのため触媒層を薄く保持する場合について検討した。

第2図は平織り型金網8を芯材として用いた場合の断面図で、触媒層4は針金の半円状の部分を左右から抱持するようになつてゐるものの、その支持力は弱く矢印の方向に脱落し易い。

また、針金を織つた網は縦横の針金が互いに接合されてゐないため、金網自体に剛性がないので変形し易く、このため触媒層の支持力が弱い。溶接金網では目開き1~8mm程度の芯体として適当なものは製造されていない。

(3)

切り目を設け、その切り目を逐次押開いて開口7, 7, 7...を交互に設けたものである。これはその製作方法によつて通常金網やパンチングメタルなどとは構造が違い、そのA-A断面は第5図の如くで、製作時金属板に切り目をつけて押開くときにC部を下型で受けてd部を上型でプレスするため、芯体8の断面は屈曲した形となる。また、B-B断面は第6図の如く芯体8が触媒体の中心部に位置するようになる。

このように、本発明に用いるエキスパンドメタルは1目の間に上記A-A断面とB-B断面とが交互に現われて複雑な形状をとるものである。かかるエキスパンドメタルをもつて触媒体を第7図に示す如く、メタルの厚さより僅かに厚い程度に担持せしめると芯体8に触媒層9が第6図および第7図の状態が交互に交替した複雑な状態で付着し、微粉とならない限り脱落することがなくなる。

本発明はかかる触媒体をハニカム構造としたものである。ハニカム構造とするには、上記の

(5)

特開昭55-134644(2)

第8図はパンチプレート5を芯材として用いた場合で、パンチの円筒状の孔に触媒が充填されて、その両端がわずかに押えられただけなので支持力は弱い。金属線維を補強材として用いる場合には、触媒層を各部均一になるように保持することがむずかしい。

本発明は、上記従来品の欠点を解消せんとするもので0.8mm以下の肉厚のハニカムの製造も可能とし、かつ製品の強度も大きいハニカム型触媒体を得んとするものである。

すなわち本発明は、金属板に交互に切り目を設けながら、該切り目を逐次押開いて形成してなる金網(エキスパンドメタルという)の所要数を重ね合わせてハニカム状芯体を形成し、これに触媒物質を担持せしめてなることを特徴とするハニカム型触媒体である。

上記エキスパンドメタルは、金属板に交互に切り目を設けながら該切り目を逐次押開いて形成してなるもので、第4図の如き形状をもつものである。すなわち金属板6の端部から交互に

(4)

エキスパンドメタルを波板状に成形して、これに触媒層を担持せしめたものを重ね合わせるか、あるいはエキスパンドメタルを波板状に成形したものを所要数重ね合わせてハニカム状芯体を構成してから、これに触媒層を担持せしめてもよい。後者の場合エキスパンドメタルの相互の接触部を抵抗点溶接、シーム溶接などして全体を一体化してもよい。

ハニカムの形状の例を示せば第8図、第9図の如きものがある。もちろん、本発明はこれらの方に限定されるものではない。

第10図は第9図に示したハニカム型触媒体10を一単位としてケース11内に収納した状態を示すもので、実機ではこれを上下左右に適当に並べて使用する。

本発明におけるエキスパンドメタルは触媒層厚さT(第7図)0.5~1.0mmに対して第5図に示す ϵ , T, P, Wおよび第4図に示すSがそれぞれ下記の範囲が触媒部の強固な担持の上で必要である。

(6)

$$t = 0.15 \sim 0.40 \text{ mm}$$

$$T = 0.4 \sim 0.8 \text{ mm}$$

$$S = 1.5 \sim 4 \text{ mm}$$

$$P = 1.5 \sim 3 \text{ mm}$$

$$W = 0.3 \sim 0.6 \text{ mm}$$

例えば、板厚 t に対して送り巾 T が過大なものは芯体が斜めに寝たような状態となり、触媒部は脱落し易くなる。

つきに実施例について述べる。

8US27の材質よりなるもので $t = 0.3$, $T = 0.8$, $S = 3$, $W = 0.4$, $P = 3$ の一枚の大きさが $13 \times 500 \text{ mm}$ の平面状の^{エクスパンデッドメタル}メッシュを、石こう80%, TiO_2 20%, FeSO_4 1.25%, VOSO_4 4.25% (※はF分、V分としての外数)に水を適量混合してなる触媒スラリー中に浸漬し、エクスパンデッドメタル面に触媒層を形成した。触媒層厚さ T は1.0mmである。これを触媒体の使用状況に等しい880℃に加熱したあとで机上に打ちつけても、また弓なりの屈曲を繰返しても、触媒層は脱落せず、その保持力は

(7)

強かつた。

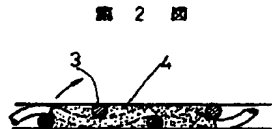
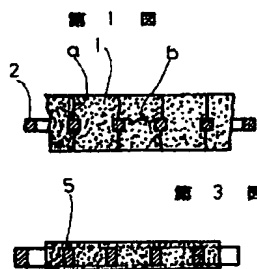
上記のものを波形に成形し、これを第10図の如く組み立てて、反応器に装着し880℃のガスを通してテストを行なつたところ、活性、耐久力ともに充分な成績を得た。

4. 図面の簡単な説明

第1図は従来の触媒体の説明図、第2図、第3図は比較のための触媒体の説明図、第4図は本発明に使用する^{エクスパンデッドメタル}メッシュの部分図、第5図は第4図のA-A断面図、第6図は同じくB-B断面図、第7図は本発明触媒体の一部の断面図、第8図、第9図はハニカム構造の一例、第10図は触媒体をケースに収納した例を示す斜視図である。

- | | | |
|--------|-------------|----------|
| 1…触媒層 | 2…芯材 | 3…平織り型金網 |
| 4…触媒層 | 5…パンチプレート | |
| 6…金属板 | 7…開口 | 8…芯体 |
| 9…触媒層 | 10…ハニカム型触媒体 | |
| 11…ケース | a, b…ひび | |

(8)



第7図

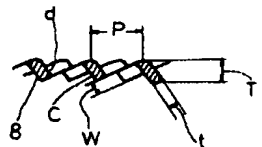
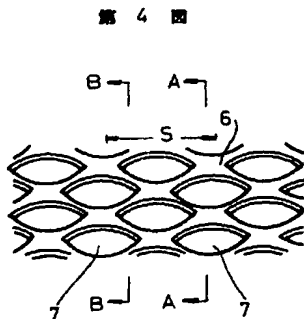
第8図



第5図

第9図

第10図



第6図

